

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10163535 A**

(43) Date of publication of application: **19.06.98**

(51) Int. Cl.

H01L 33/00
G09F 13/20

(21) Application number: **08316293**

(71) Applicant: **KASEI OPTONIX CO LTD**

(22) Date of filing: **27.11.96**

(72) Inventor: **HASE TAKASHI**

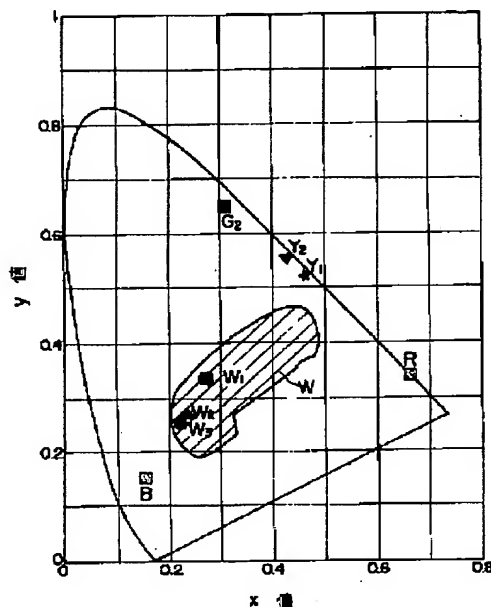
(54) WHITE LIGHT-EMITTING ELEMENT

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high-brightness and compact white light-emitting element, using a blue or blue-purple light-emitting diode.

SOLUTION: A white light-emitting element is a combination of a blue or blue-purple light-emitting diode with at least one type of phosphor which absorbs the light emitted from the light-emitting diode, to emit a light in the visible range. The emitted light colors of the light-emitting diode and phosphor are added to provide a mutually complementary color relation, and the phosphor is selected so that the light-emitting diodes emits a white light, having an emitted chromatic point at a region W in the chromaticity coordinates shown.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-163535

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月19日

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 L 33/00

H 0 1 L 33/00

N

G 0 9 F 13/20

G 0 9 F 13/20

D

D

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平8-316293

(22) 出願日

平成8年(1996)11月27日

(71) 出願人 390019976

化成オプトニクス株式会社

東京都港区芝公園一丁目8番12号

(72) 発明者 長谷 堯

神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプトニクス株式会社内

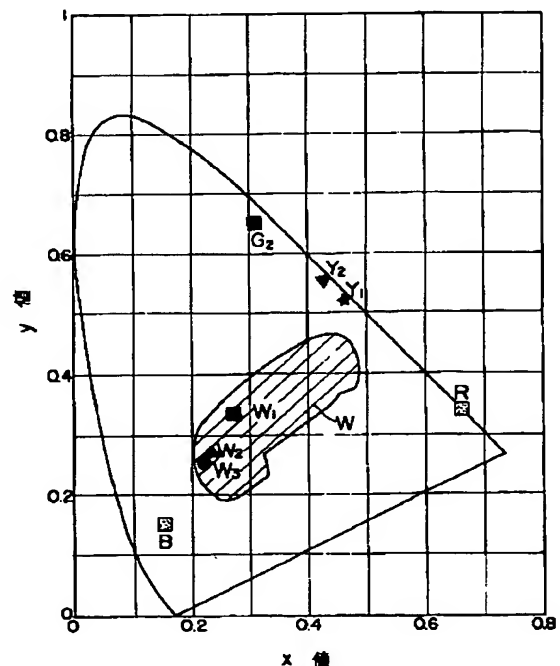
(74) 代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54) 【発明の名称】 白色発光素子

(57) 【要約】

【課題】 青色又は青紫色発光ダイオードを用い、高輝度でコンパクトな白色発光素子を提供しようとするものである。

【解決手段】 青色又は青紫色の発光ダイオードと、該発光ダイオードの発光を吸収して可視域に発光する1種又は2種類以上の蛍光体とを組み合わせた白色発光素子において、前記発光ダイオードと前記蛍光体の発光色が加色して互いに補色の関係になり、図1の色度座標中のWで示した領域内の発光色度点を有する白色に発光するように、前記蛍光体を選択した白色発光素子である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 青色又は青紫色の発光ダイオードと、該発光ダイオードの発光を吸収して可視域に発光する1種又は2種類以上の蛍光体とを組み合わせた白色発光素子において、前記発光ダイオードと前記蛍光体の発光色が加色して互いに補色の関係になるように、前記蛍光体を選択したことを特徴とする白色発光素子。

【請求項2】 前記発光ダイオードと前記蛍光体の発光色を加色して、図1の色度座標中のWで示した領域内の発光色度点を有する白色に発光するように、前記蛍光体を選択したことを特徴とする請求項1記載の白色発光素子。

【請求項3】 前記白色発光素子の発光色の発光色度点(x, y)が $0.21 \leq x \leq 0.48$ 、 $0.19 \leq y \leq 0.45$ の範囲にあることを特徴とする請求項1又は2記載の白色発光素子。

【請求項4】 前記蛍光体の励起光として、前記発光ダイオードの400～500nmの波長の光を用いることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の白色発光素子。

【請求項5】 前記蛍光体が(Zn, Cd)S:Ag, Cl蛍光体、(Zn, Cd)S:Ag, Al蛍光体、(Zn, Cd)S:Cu, Al蛍光体、(Zn, Cd)S:Cu, Cl蛍光体、(Zn, Cd)S:Cu, Au, Al蛍光体及び(Y, Gd), (Al, Ga), O₁₂:Ce, Eu蛍光体の群から選択される少なくとも一種の蛍光体であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の白色発光素子。

【請求項6】 前記発光ダイオードが(In_x, Al_y, Ga_{1-x-y})N(但し、 $x \geq 0$ 、 $y \geq 0$ 、 $x+y \leq 1$)、SiC、BN及びZn(S, Se)の群から選択される少なくとも一種のものであることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の白色発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、屋内、屋外、さらに水中などにおける表示や、光源またはディスプレイ用バックライトとして利用することができる、高輝度で耐候性及び寿命特性に優れた白色発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、可視発光ダイオードとしては緑色から赤色発光の素子しか実用化されていなかったが、近年、青色発光ダイオードが実用に供され始め、それに伴い、青色、緑色、赤色の各色発光素子を一つの画素として組み合わせたフルカラーの大型ディスプレイが実現している。

【0003】これに対し、ダイオード単独で白色に発光する白色発光素子を得るためには、青色、緑色、赤色の各色発光素子を同時に発光させ、混色して白色化させることはできるが、小型の白色ディスプレイ、光源又は液

晶ディスプレイ等のバックライト等を得るために、前記の各色発光素子を組み合わせると、画素自身が大きくなりすぎ、また、各色の駆動条件が異なると、駆動制御が煩雑になるという欠点があった。

【0004】他方、特開平5-152609号公報、特開平7-99345号公報等には、(Ga, Al)N青色発光ダイオードと、蛍光顔料又は蛍光物質を組み合わせた発光素子が記載されているが、発光ダイオードと蛍光物質とを組み合わせ白色発光を得ることについては何も記載はされていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明では、青色又は青紫色発光ダイオードを用い、高輝度でコンパクトな白色発光素子を提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、青色又は青紫色発光の発光ダイオードが高輝度でバンド巾の狭いシャープな青色発光を呈することに着目し、この青色又は青紫色発光で励起され得る蛍光体を調べ、前記ダイオードの発光色と前記蛍光体の発光色を混色するときに、加色混合して白色光を呈する蛍光体を見出し、高輝度でコンパクトな白色発光素子の提供を可能にした。

【0007】即ち、本発明の構成は以下のとおりである。

(1) 青色又は青紫色の発光ダイオードと、該発光ダイオードの発光を吸収して可視域に発光する1種又は2種類以上の蛍光体とを組み合わせた白色発光素子において、前記発光ダイオードと前記蛍光体の発光色が加色して互いに補色の関係になるように、前記蛍光体を選択したことを特徴とする白色発光素子。

【0008】(2) 前記発光ダイオードと前記蛍光体の発光色を加色して、図1の色度座標中のWで示した領域内の発光色度点を有する白色に発光するように、前記蛍光体を選択したことを特徴とする上記(1)記載の白色発光素子。

【0009】(3) 前記白色発光素子の発光色の発光色度点(x, y)が、 $0.21 \leq x \leq 0.48$ 、 $0.19 \leq y \leq 0.45$ の範囲にあることを特徴とする上記(1)又は(2)記載の白色発光素子。

【0010】(4) 前記蛍光体の励起光として、前記発光ダイオードの400～500nmの波長の光を用いることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれか1つに記載の白色発光素子。

【0011】(5) 前記蛍光体が(Zn, Cd)S:Ag, Cl蛍光体、(Zn, Cd)S:Ag, Al蛍光体、(Zn, Cd)S:Cu, Al蛍光体、(Zn, Cd)S:Cu, Cl蛍光体、(Zn, Cd)S:Cu, Au, Al蛍光体及び(Y, Gd), (Al, Ga), O₁₂:Ce, Eu蛍光体の群から選択される少なくとも

一種の蛍光体であることを特徴とする上記(1)～(4)のいずれか1つに記載の白色発光素子。

【0012】(6) 前記発光ダイオードが $(\text{In}_x, \text{Al}_y, \text{Ga}_{1-x-y})\text{N}$ (但し、 $x \geq 0, y \geq 0, x+y \leq 1$)、 SiC 、 BN 及び $\text{Zn}(\text{S}, \text{Se})$ の群から選択される少なくとも一種のものであることを特徴とする上記(1)～(5)のいずれか1つに記載の白色発光素子。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明は、青色又は青紫色の発光ダイオードと1種又は2種類以上の蛍光体とを組み合わせた白色発光素子であって、発光ダイオードの発光を吸収して可視域に発光する蛍光体を選択し、かつ、発光ダイオードと蛍光体の発光色を加色するときに互いに補色の関係になるような蛍光体を選択することにより、高輝度の白色発光を可能にした。

【0014】図2は、本発明の白色発光素子の1例である断面構造を示した模式図である。フレーム3の上に青色又は青紫色発光ダイオードチップ4をセットし、その上に蛍光体を塗布し、全体を透明樹脂モールドで被覆し、チップからの電極端子5、6を引き出して素子を形成したものである。

【0015】本発明で使用する青色又は青紫色発光ダイオードとしては、 $(\text{In}_x, \text{Al}_y, \text{Ga}_{1-x-y})\text{N}$ (但し、 $x \geq 0, y \geq 0, x+y \leq 1$)、 SiC 、 BN 及び $\text{Zn}(\text{S}, \text{Se})$ などを挙げることができ、それらを組み合わせて用いることもできる。図3は、 GaN 発光ダイオードの発光スペクトル図を示したものである。この発光スペクトルの発光ピーク波長は、ほぼ450nm付近にある。本発明の蛍光体は、前記発光ダイオードの発光の一部を用いて励起される。その結果、発光ダイオードの発光色と励起された蛍光体の発光色が混色する。両者が補色の関係にあるときには、混色により白色発光を呈する。

【0016】本発明で使用する蛍光体は、青色又は青紫色発光ダイオードの発光の一部を励起光として発光する、ほぼ400～500nmの範囲に励起波長を有する蛍光体であって、発光ダイオードの発光色と蛍光体の発光色が補色の関係にあり、混色により白色を呈するような蛍光体を選択される。具体的には、発光ダイオードの発光を吸収して自ら青色ないし赤色の可視光に発光する、以下の組成式で表される蛍光体を挙げるができる。

【0017】青色発光する $(\text{Zn}_{1-x}, \text{Cd}_x)\text{S}:\text{Ag}$ 、 Cl 蛍光体 (但し $0 \leq x \leq 0.07$)、 $(\text{Zn}_{1-x}, \text{Cd}_x)\text{S}:\text{Ag}, \text{Al}$ 蛍光体 (但し $0 \leq x \leq 0.07$) 等。緑色発光する $(\text{Zn}_{1-x}, \text{Cd}_x)\text{S}:\text{Cu}, \text{Al}$ 蛍光体 (但し、 $0 \leq x \leq 0.15$)、 $(\text{Zn}_{1-x}, \text{Cd}_x)\text{S}:\text{Cu}, \text{Cl}$ 蛍光体 (但し、 $0 \leq x \leq 0.20$)、 $(\text{Zn}_{1-x}, \text{Cd}_x)\text{S}:\text{Ag}, \text{Cl}$ 蛍光体 (但し、 $0.07 \leq x \leq 0.50$)、 $(\text{Zn}_{1-x}, \text{C}$

$d_x)\text{S}:\text{Ag}, \text{Al}$ 蛍光体 (但し、 $0.07 \leq x \leq 0.50$)、 $\text{ZnS}:\text{Au}, \text{Cu}, \text{Al}$ 蛍光体等。

【0018】黄色発光する $(\text{Y}_{1-u}, \text{Gd}_u)$ 、 $(\text{Al}_{1-v}, \text{Ga}_v)$ 、 $\text{O}_{1-z}:\text{Ce}, \text{Eu}$ 蛍光体 (但し、 $0 \leq u \leq 0.3, 0 \leq v \leq 0.5$) 等。橙色又は赤色発光する $(\text{Zn}_{1-x}, \text{Cd}_x)\text{S}:\text{Cu}, \text{Al}$ 蛍光体 (但し、 $0.15 \leq x \leq 0.30$)、 $(\text{Zn}_{1-x}, \text{Cd}_x)\text{S}:\text{Cu}, \text{Cl}$ 蛍光体 (但し、 $0.20 \leq x \leq 0.30$)、 $(\text{Zn}_{1-x}, \text{Cd}_x)\text{S}:\text{Ag}, \text{Cl}$ 蛍光体 (但し、 $0.50 \leq x \leq 0.90$)、 $(\text{Zn}_{1-x}, \text{Cd}_x)\text{S}:\text{Ag}, \text{Al}$ 蛍光体 (但し、 $0.50 \leq x \leq 0.90$) 等。

【0019】本発明の蛍光体は、400～500nmの範囲に励起波長を有し、これらの蛍光体の1種もしくは2種以上の中から、同時に用いる青色又は青紫色発光ダイオードと組み合わせて使用した時、その発光色の発光色度点 (x, y) が $0.21 \leq x \leq 0.48, 0.19 \leq y \leq 0.45$ の範囲に入り、図1の色度座標中の領域W内に入りほぼ白色の発光を呈するように蛍光体の組み合わせを選択したものである。

【0020】なお、発光ダイオードと組み合わせて用いる蛍光体の種類や混合蛍光体の混合比により、上記 x, y, u 及び v の値が上記範囲を外れると、得られる白色発光素子の色度及び輝度において本発明の特性が得られなくなる。

【0021】本発明の白色発光素子の製造は、予め所定量秤取した蛍光体を、アセトンやトルエン等有機溶剤等に希釈したアクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂等の透明な樹脂と混合し、例えば、注射器のような細いノズルから発光ダイオードチップ上に数 μg 滴下して塗布する。また、上記の樹脂の代わりに水溶性樹脂を用いたり、アルカリ珪酸塩を用いても良い。

【0022】蛍光体を塗布した発光ダイオードチップは乾燥後、エポキシ樹脂等の透明樹脂又はガラス製キャップを発光チップの蛍光体塗布部分に取り付けて白色発光素子を完成する。本発明の発光素子には、最大5V、30mAまでの定格直流負荷を加え発光させて白色発光を得ることができる。

【0023】図4～8は、本発明で使用する蛍光体の主発光を与えるための励起スペクトルを例示したものであり、図4は $\text{ZnS}:\text{Ag}, \text{Cl}$ 蛍光体、図5は $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Al}$ 蛍光体、図6は $(\text{Zn}_{0.15}, \text{Cd}_{0.85})\text{S}:\text{Ag}, \text{Cl}$ 蛍光体、図7は $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}, \text{Eu}$ 蛍光体、図8は $(\text{Y}_{0.4}, \text{Gd}_{0.6})\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 蛍光体の励起スペクトルを例示したものである。

【0024】図9～13は、市販の GaN 青色発光ダイオードの発光ピークである450nmで、上記各蛍光体を励起した時の発光スペクトルを示したものであり、図9は $\text{ZnS}:\text{Ag}, \text{Cl}$ 蛍光体、図10は $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Al}$ 蛍光体、図11は $(\text{Zn}_{0.15}, \text{Cd}_{0.85})\text{S}:$

5

Ag, Cl 蛍光体、図12は $Y_3Al_5O_{12}:Ce$, Eu 蛍光体、図13は $(Y_{0.8}, Gd_{0.2})_3Al_5O_{12}:Ce$ 蛍光体の発光スペクトルを示したものである。

【0025】図14~16は、GaN青色発光ダイオードと組み合わせた本発明の白色発光素子の発光スペクトルを示したものであり、図14で使用した蛍光体は $(Y_{0.8}, Gd_{0.2})_3Al_5O_{12}:Ce$ 、図15で使用し *

エポキシ樹脂 (日東電工社製、NT8014)

酸無水物系硬化剤

蛍光体 $(Y_{0.8}, Gd_{0.2})_3Al_5O_{12}:Ce$

上記の蛍光体と樹脂との混合液を注射器を用いて、450nmに発光ピークを有するGaN青色発光ダイオードチップ(0.4mm角)上に50μリットル滴下し、乾燥した後、更に半円形の透明なエポキシ樹脂キャップで被覆して白色発光素子を得た。この白色発光素子は図1※

アクリル樹脂 (日本カーバイド工業製、ニッカゾール、固形分50%)

脱イオン水

蛍光体 ZnS:Cu, Al

$(Zn_{0.15}, Cd_{0.85})S:Ag, Cl$

上記の蛍光体と樹脂との混合液を注射器を用いて、450nmに発光ピークを有するGaN青色発光ダイオードチップ(0.4mm角)上に50μリットル滴下し、乾燥した後、更に半円形の透明なエポキシ樹脂キャップで被覆して白色発光素子を得た。この白色発光素子は図1★

水ガラス (東京応化社製、オーカシールA)

酢酸バリウム

蛍光体 $Y_3Al_5O_{12}:Ce, Eu_{0.001}$

$(Zn_{0.15}, Cd_{0.85})S:Ag, Cl$

上記の蛍光体と水ガラスの混合液を注射器を用いて、450nmに発光ピークを有するGaN青色発光ダイオードチップ(4mm角)上に30μリットル滴下し、乾燥した後、更に半円形の透明なエポキシ樹脂キャップで被覆して白色発光素子を得た。この白色発光素子は図16の発光スペクトルを示し、その発光色度 W_1 は $x=0.223$, $y=0.253$ であった。なお、上記蛍光体の発光色度は Y_2 とRであった。

【0029】

【発明の効果】本発明は、上記の構成を採用することにより、従来の青色、緑色及び赤色発光ダイオードの組み合わせや、青色及び黄色発光ダイオードの組み合わせでは得られなかった、コンパクトで安価で簡便な白色発光素子を得ることができ、表示の多色化多様化に大きく寄与するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の白色発光素子の発光色の範囲Wを色度座標で示した図である。

【図2】本発明の白色発光素子の構造を例示した概略断面図である。

6

*た蛍光体はZnS:Ag, Cl及び $(Zn_{0.15}, Cd_{0.85})S:Ag, Cl$ 、図16で使用した蛍光体は $Y_3Al_5O_{12}:Ce, Eu$ 及び $(Zn_{0.15}, Cd_{0.85})S:Ag, Cl$ である。

【0026】

【実施例】

【実施例1】

1gr

1gr

2mg

※4の発光スペクトルを示し、その発光色度 W_1 は $x=0.275$, $y=0.335$ であった。なお、上記蛍光体の発光色度は Y_1 であった。

【0027】【実施例2】

1gr

5gr

1mg

0.5mg

☆5の発光スペクトルを示し、その発光色度 W_2 は $x=0.237$, $y=0.274$ であった。なお、上記蛍光体の発光色度は G_2 とRであった。

【0028】【実施例3】

1gr

10gr

1mg

0.5mg

【図3】本発明の白色発光素子に用いる青色発光ダイオードの1例であるGaNダイオードの発光スペクトルである。

【図4】本発明で用いるZnS:Ag, Cl 蛍光体の励起スペクトルである。

【図5】本発明で用いるZnS:Cu, Al 蛍光体の励起スペクトルである。

【図6】本発明で用いる $(Zn_{0.15}, Cd_{0.85})S:Ag, Cl$ 蛍光体の励起スペクトルである。

【図7】本発明で用いる $Y_3Al_5O_{12}:Ce, Eu$ 蛍光体の励起スペクトルである。

【図8】本発明で用いる $(Y_{0.8}, Gd_{0.2})_3Al_5O_{12}:Ce$ 蛍光体の励起スペクトルである。

【図9】本発明で用いるZnS:Ag, Cl 蛍光体を450nmの光で励起するときの発光スペクトルである。

【図10】本発明で用いるZnS:Cu, Al 蛍光体を450nmの光で励起するときの発光スペクトルである。

【図11】本発明で用いる $(Zn_{0.15}, Cd_{0.85})S:Ag, Cl$ 蛍光体を450nmの光で励起するときの発

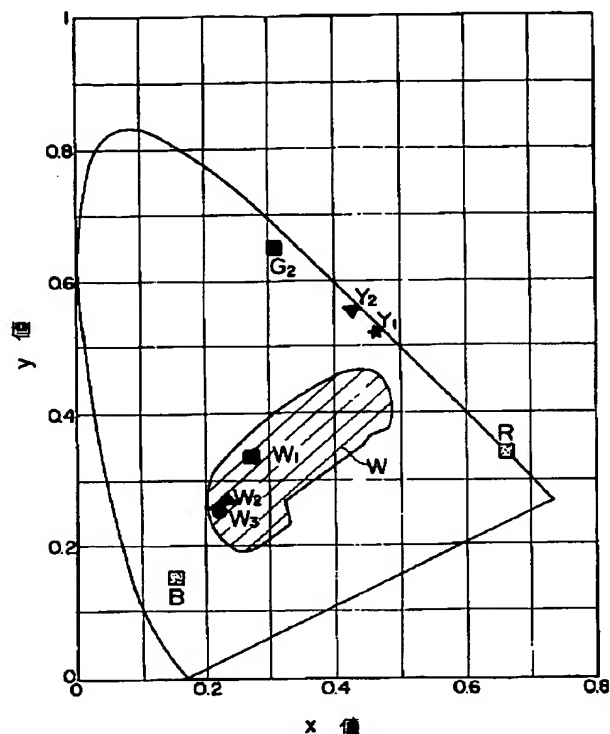
光スペクトルである。

【図12】本発明で用いる $Y, Al, O_{12}:Ce, Eu$ 蛍光体を450nmの光で励起するときの発光スペクトルである。

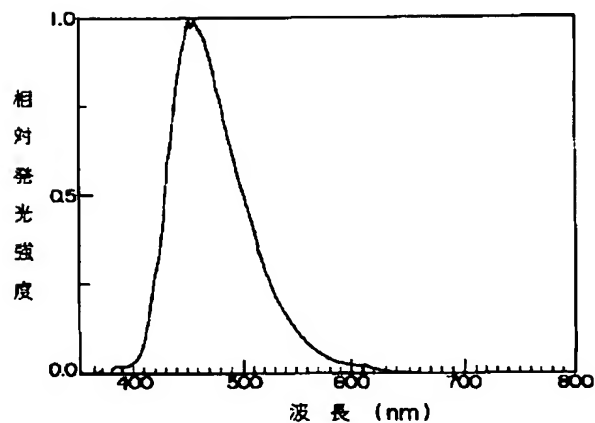
【図13】本発明で用いる $(Y_{0.1}, Gd_{0.1}), Al, O_{12}:Ce$ 蛍光体を450nmの光で励起するときの発光スペクトルである。

【図14】実施例において、GaN青色発光ダイオードと $(Y_{0.1}, Gd_{0.1}), Al, O_{12}:Ce$ 蛍光体を組

【図1】



【図3】

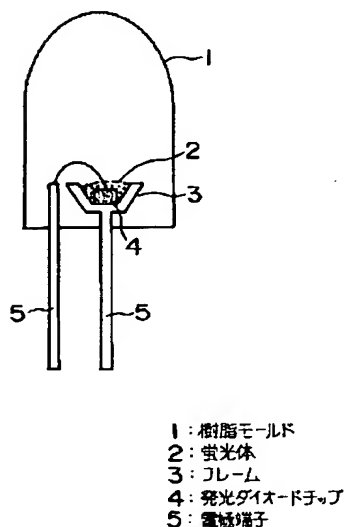


* み合わせた白色発光素子の発光スペクトルである。

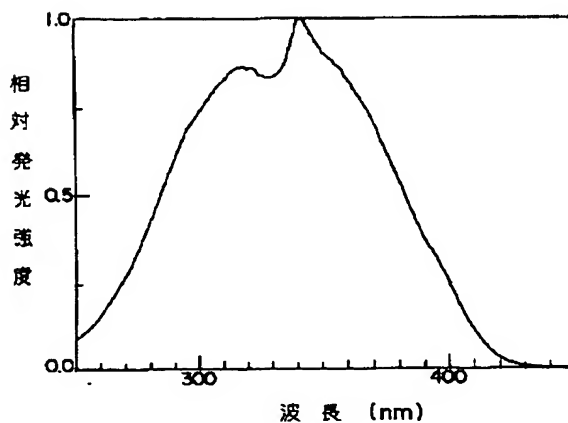
【図15】実施例において、GaN青色発光ダイオードと $ZnS:Ag, Cl$ 蛍光体及び $(Zn_{0.15}, Cd_{0.85})S:Ag, Cl$ 蛍光体を組み合わせた白色発光素子の発光スペクトルである。

【図16】実施例において、GaN青色発光ダイオードと $Y, Al, O_{12}:Ce, Eu$ 蛍光体及び $(Zn_{0.15}, Cd_{0.85})S:Ag, Cl$ 蛍光体を組み合わせた白色発光素子の発光スペクトルである。

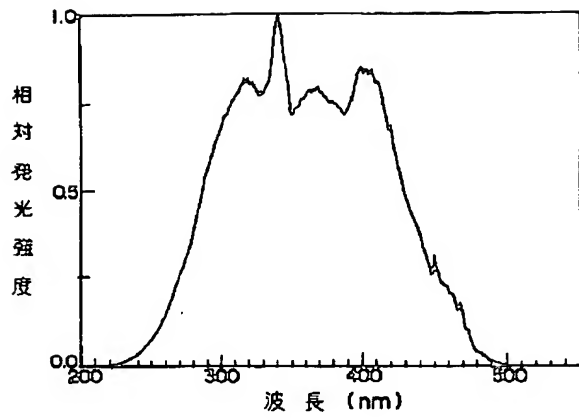
【図2】



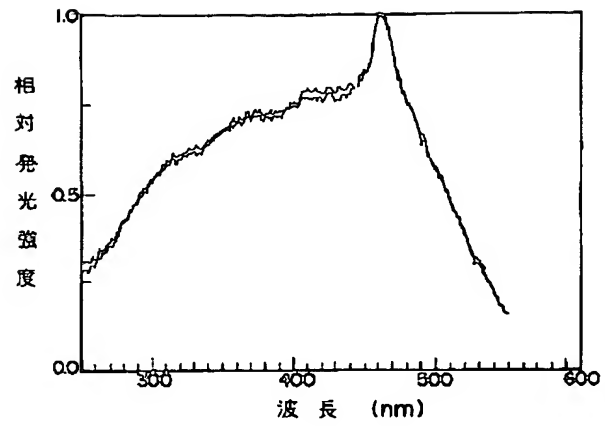
【図4】



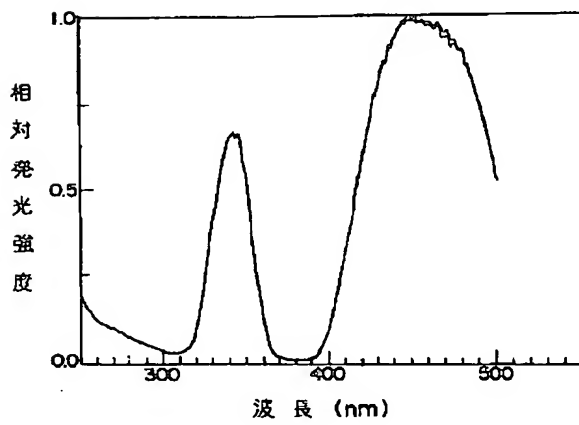
【図5】



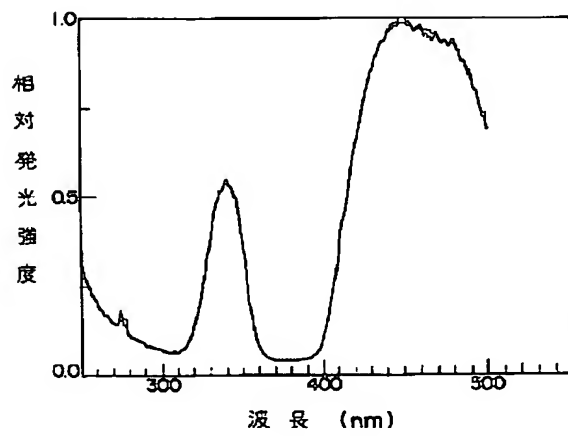
【図6】



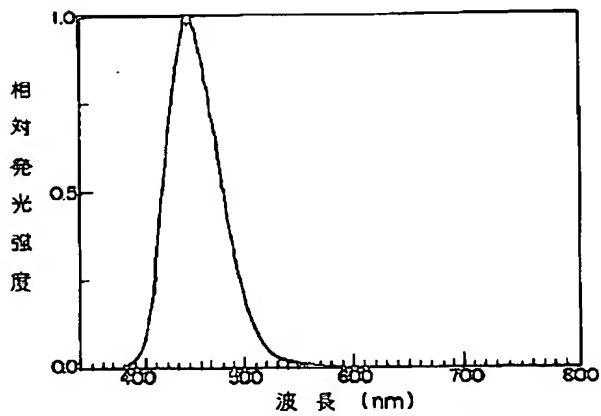
【図7】



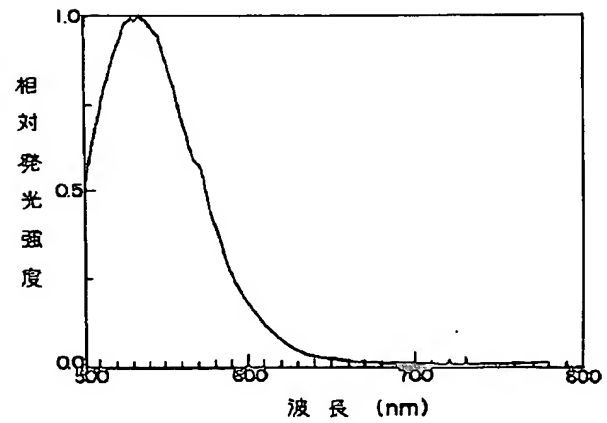
【図8】



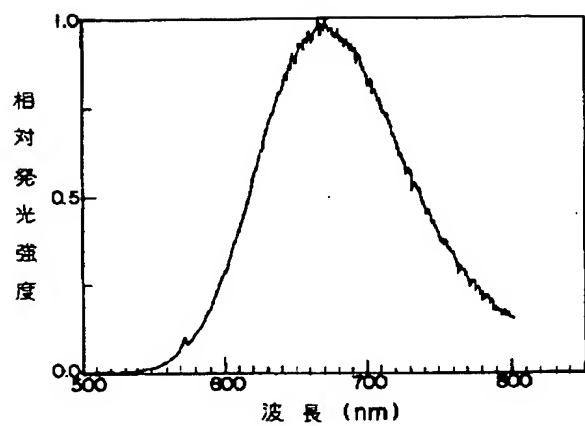
【図9】



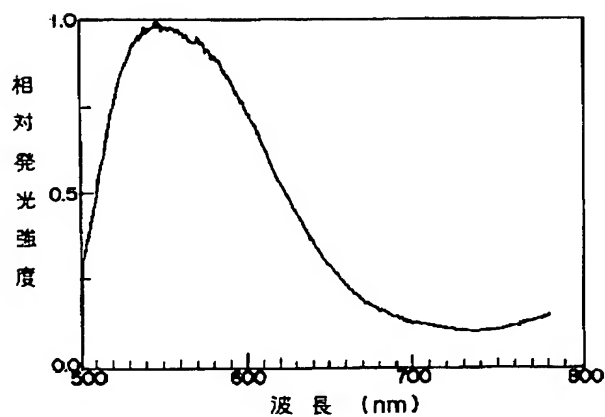
【図10】



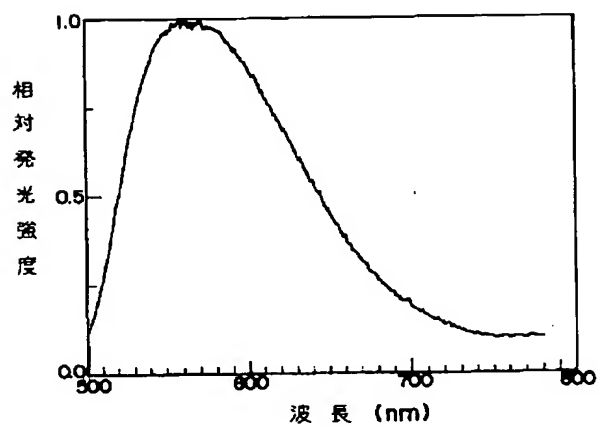
【図11】



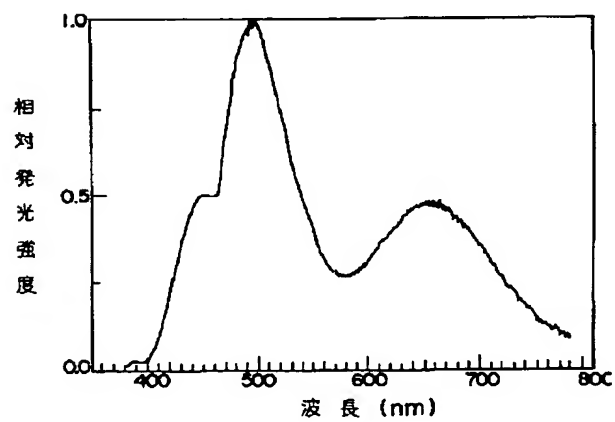
【図12】



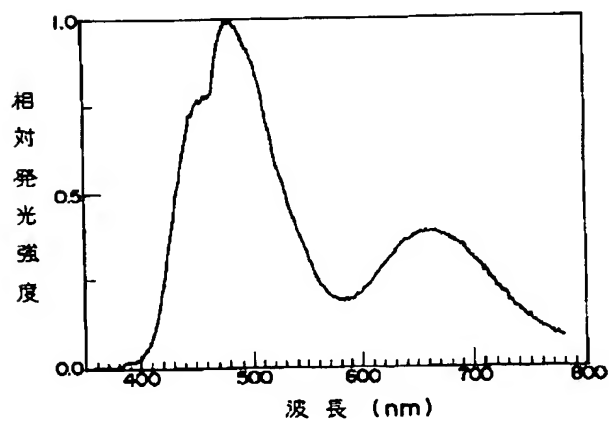
【図13】



【図14】



【図15】



【図16】

